



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی



## مطالعه کارایی کربن فعال اصلاح شده با محلول کلرید آمونیوم (NAC) در حذف سم متولاکلر از آب آلوده

پریسا برات پور<sup>۱</sup>، سید غلامرضا موسوی<sup>۱\*</sup>، احمد اله آبادی<sup>۲</sup>، عشرت فتحی<sup>۱</sup>، سکینه شکوهایان<sup>۱</sup>  
۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

اطلاعات مقاله:	چکیده
تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۰	زمینه و هدف: با پیشرفت صنایع و افزایش جمعیت، آلاینده‌های شیمیایی نوپدید و وارد منابع آب‌های طبیعی شده‌اند. لذا در این مطالعه پتانسیل جذب کربن فعال اصلاح شده با محلول کلرید آمونیوم (NAC) برای حذف آفت‌کش متولاکلر از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت.
تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۶/۰۱	روش بررسی: تاثیر متغیرهای اساسی از جمله pH محلول، غلظت کربن فعال، غلظت اولیه متولاکلر و زمان واکنش بر حذف متولاکلر توسط کربن احیا شده با کلرید آمونیوم (NAC) و کربن فعال استاندارد (SAC) سنجیده شد.
تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۰۶	یافته‌ها: مشخص شد که pH محلول نقش مهم و کلیدی را بر ظرفیت جذب این ماده دارد. حذف بیش از ۹۲/۴ درصد از متولاکلر با غلظت ۵۰ mg/L در زمان تماس ۵ min و دوز جاذب ۳ g/L از کربن NAC بدست آمد، که با افزایش زمان واکنش به ۶۰ min کارایی حذف به ۱۰۰ درصد رسید. در شرایط یکسان برای کربن SAC در زمان واکنش ۵ min کارایی حذف ۲۰ درصد بوده است و در زمان ۴۰ min به ۴۸ درصد رسید که با افزایش زمان واکنش به ۶۰ min تغییر چشمگیری در کارایی حذف متولاکلر حاصل نشد. سینتیک جذب غلظت‌های دو جاذب NAC و SAC از معادلات شبه درجه دوم پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب متولاکلر روی کربن NAC و SAC براساس ایزوترم جذب لانگمویر به ترتیب ۳۴۴/۸ mg/g و ۲۳۸/۱ mg/g بدست آمد.
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۶/۲۹	نتیجه‌گیری: به‌طور کلی، این نتایج نشان می‌دهند که جاذب کربن NAC توسعه یافته، یک جاذب موثر با کارایی بالا در حذف آفت‌کش‌ها از جریان‌های آب آلوده است.
واژگان کلیدی: بقایای سموم، متولاکلر، آب آلوده، جذب، کربن فعال اصلاح شده	
پست الکترونیکی نویسنده مسئول: <a href="mailto:moussavi@modares.ac.ir">moussavi@modares.ac.ir</a>	

## مقدمه

امروزه نگرانی اصلی حاصل از فعالیت‌های کشاورزی، ورود آفت‌کش‌ها به محیط زیست است. آلودگی ناشی از این مواد از رواناب حاصل از زمین‌های کشاورزی، دفع نامناسب فاضلاب حاصل از شستشوی ظروف خالی آفت‌کش‌ها و تخلیه کنترل نشده فاضلاب حاصل از صنایع تولیدکننده این مواد حاصل می‌شوند (۳-۱). از انواع کلرواستامیدها می‌توان به استوکلر، آلاکلر و متولاکلر اشاره کرد (۴، ۵). این علف‌کش به طور گسترده برای از بین بردن علف‌های هرز چمن‌ها و محصولات کشاورزی از جمله ذرت، سویا و بادام زمینی به کار می‌رود (۶، ۷). WHO حد استاندارد متولاکلر در آب آشامیدنی را  $10 \mu\text{g/L}$  اعلام کرده است (۸). غلظت این ماده در آب‌های سطحی و زیرزمینی از  $0.1 \mu\text{g/L}$  تا  $100 \text{mg/L}$  هم گزارش شده است (۹، ۱۰) این ماده در صورت ایجاد ترکیب واسطه آنیلین، مشکوک به سرطان‌زایی در انسان است (۱۱).

روش‌های تصفیه متداول قادر نیستند که آفت‌کش‌ها را به طور کامل معدنی‌سازی کنند. روش‌های مختلف حذف آفت‌کش‌ها شامل اکسیداسیون با ازن (۱۲، ۱۳)، روش‌های بیولوژیکی (۱۴)، تبادل یونی (۱۵)، روش‌های الکتروشیمیایی (۱۶)، اسمز معکوس (۱۷)، فتوکاتالیست و جذب (۱۸، ۱۹) هستند. می‌توان گفت که جذب بهترین روش برای حذف آفت‌کش‌ها است. مزیت اصلی روش جذب نسبت به روش‌های دیگر قیمت پایین، راهبری آسان و کارایی حذف بالا است (۲۰).

مواد مختلفی تاکنون به عنوان جاذب برای حذف آفت‌کش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله می‌توان به کربن فعال، خاک، سیلیکاژل اشاره کرد (۲۰). کربن فعال به علت تخلخل و سطح تماس بالا، به‌طور گسترده برای حذف انواع مختلفی از ترکیبات از جریان‌های آلوده استفاده می‌شود. از سوی دیگر، به‌منظور کاهش هزینه‌ها و بهینه‌سازی ظرفیت جذب در جهت بهبود عملکرد کربن فعال از روش‌های مختلف اصلاح مانند تصفیه شیمیایی با هیدروکسید پتاسیم، کلرید روی، سولفوریک اسید، هیدروکسید سدیم و... استفاده شده است. با این حال، کربن‌های فعال سنتز شده معمولاً دارای منافذ بسیار نامنظم و

ساختار بسته هستند که می‌تواند ظرفیت جذب را کاهش دهد (۲۱). در این مطالعه به منظور حذف متولاکلر از کربن فعال اصلاح شده با محلول کلرید آمونیوم (NAC) استفاده شد (۲۲). این کربن از چوب انار، به عنوان یکی از زائدات کشاورزی تهیه می‌شود. نتایج حاصل از مطالعات قبلی نشان می‌دهند که مزیت استفاده از ترکیب کلرید آمونیوم به‌منظور اصلاح شیمیایی کربن فعال، خواص انفجاری آمونیاک در درجه حرارت بالا است که منجر به تولید کانال‌های موازی و طولانی در ساختار کربن فعال شده که می‌تواند در دسترس بودن سطح کربن را بهبود بخشد. از سوی دیگر، چنین حفرات منظمی در NAC همراه با محتوای کربن بالای آن می‌تواند ورقه‌های گرافیتی بزرگ را ایجاد کند که توانایی بالایی در تعاملات قوی با آلاینده‌های آروماتیکی دارند (۲۱). از آنجایی که از این نوع کربن در مطالعات اخیر گروه تحقیقاتی ما در حذف ترکیبات مختلف دارویی از جمله کلترتراسایکلین (۲۱) و آموکسی‌سیلین (۲۲) و ترکیبات آفت‌کش مانند آترازین (۲۳) استفاده شده و نتایج مطلوبی نیز بدست آمده است، لذا در این مطالعه کارایی کربن NAC در مقایسه با کربن فعال استاندارد (SAC) برای حذف علف‌کش متولاکلر مورد ارزیابی قرار گرفت. تاثیر متغیرهای اساسی از جمله pH محلول، غلظت کربن فعال، غلظت اولیه متولاکلر و زمان واکنش بر حذف متولاکلر سنجیده شد.

## مواد و روش‌ها

روش تهیه و مشخصات NAC مورد نیاز براساس مطالعات گذشته سنتز و تعیین مشخصات گردید (۲۲). متولاکلر آزمایشگاهی با فرمول شیمیایی  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$  با وزن مولکولی  $283.79 \text{g/mol}$  خریداری شده از شرکت سیگما مورد استفاده قرار گرفت، استوک متولاکلر در غلظت  $1 \text{g/L}$  در آب مقطر حل شده و آب آلوده مورد استفاده از رقیق‌سازی محلول استوک متولاکلر در غلظت‌های مورد نظر در اهداف آزمایش تهیه گردید.

## - طرح سیستم آزمایشگاهی مطالعه جذب در مقیاس

## ناپیوسته

آزمایشات پارامتریک در یک بشر شیشه‌ای انجام شد در هر تست ۵۰ mL از آب آلوده حاوی غلظت‌های مختلف از متولاکلر داخل بشر ریخته شد، pH محلول نیز با سود یا اسید کلریدریک ۰/۱ N در سطح مورد نظر تنظیم شد. مقادیر از پیش تعیین شده از کربن فعال NAC یا SAC به بشر اضافه شده و مخلوط با سرعت ۱۰۰ rpm مخلوط گردید. غلظت باقیمانده نمونه‌ها بعد از صاف سازی با فیلتر استات سلولز ۰/۴۵ μm، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد.

برای محاسبه کارایی حذف از تفاوت غلظت اولیه ( $C_0$ ) و غلظت ثانویه متولاکلر در پایان هر واکنش ( $C_t$ ) برحسب (mg/L) استفاده شد. کارایی جذب از معادله ۱ و ظرفیت جذب از معادله ۲ محاسبه شد.  $M$  و  $V$  به ترتیب مقدار جاذب (g) و حجم محلول (L) است.

$$RE (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{V(C_0 - C_t)}{M} \quad (2)$$

## - اثر pH محلول و مکانیسم جذب

برای پیدا کردن pH بهینه برای حداکثر جذب متولاکلر، تعدادی ارلن مایر انتخاب و با حجم نمونه‌های ۵۰ mL و دوز جاذب ۰/۱ g به مدت اختلاط ۱۰ min اثر این پارامتر در رنج pH بین ۲ تا ۱۰ سنجیده شد.

## - اثر غلظت آلاینده و زمان تماس

غلظت‌های ۵-۵۰ mg/L محلول متولاکلر، pH برابر ۷، دوز جاذب ۰/۵ g و در زمان‌های تماس ۱۰ min اختلاط در ارلن مایر انجام گرفت.

## - تعادل جذب و مدل ایزوترم آنها

آزمایش ایزوترم جذب در دمای اتاق با غلظت‌های ۵-۵۰ mg/L از متولاکلر و دوز جاذب ۰/۵ g به مدت ۳ h انجام خواهد شد.

## - سیستمیک جذب

داده‌های آزمایشی جذب متولاکلر روی دو نوع کربن فعال انتخابی NAC و SAC، با استفاده از معادلات درجه اول و درجه دوم جذب مدلسازی شد.

## - روش آنالیز در مطالعه جذب در مقیاس ناپیوسته

غلظت متولاکلر در محلول توسط یک دستگاه اسپکتروفتومتر (Unico-UV 2100) در طول موج ۲۰۱ nm اندازه‌گیری گردید. pH نمونه‌ها توسط PH متر (Jenway) اندازه‌گیری و توزین کربن توسط ترازوی دیجیتالی با حساسیت ۰/۰۰۰۱ g انجام گردید.

## یافته‌ها

- مشخصات کربن‌های فعال استفاده شده به عنوان جاذب مشخصات SAC و NAC مورد استفاده در این مطالعه به عنوان جاذب، قبلاً تعیین و گزارش شده است و خلاصه آن در جدول ۱ آورده شده است (۲۲).

## - بررسی تاثیر pH محلول بر میزان جذب متولاکلر

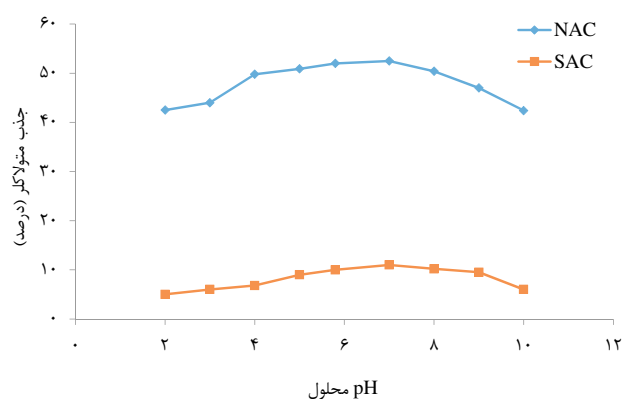
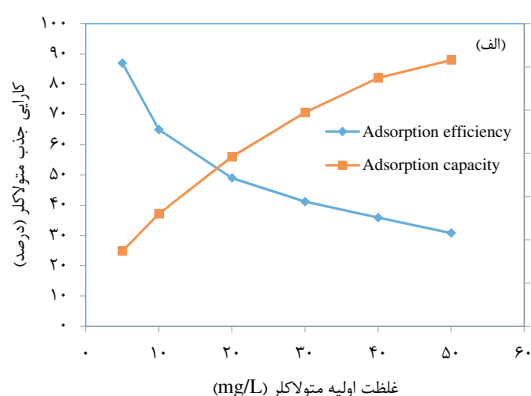
اثر pH محلول متولاکلر در محدوده ۲ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. وقتی pH از ۲ به ۷ افزایش یافت، درصد حذف متولاکلر بر روی NAC از ۴۲/۵ درصد به حداکثر ۵۲/۵ درصد رسید. ولی وقتی pH تا ۱۰ افزایش یافت، درصد جذب متولاکلر کاهش یافت و به ۴۲/۴ درصد رسید. همین روند نیز برای حذف متولاکلر توسط SAC بدست آمد. برای جاذب SAC هم در شرایط یکسان وقتی pH از ۲ به ۷ افزایش یافت درصد حذف از ۵ درصد به حداکثر ۱۱ درصد و در pH برابر با ۱۰ مجدداً به ۶ درصد کاهش یافت (نمودار ۱).

## - بررسی تاثیر غلظت متولاکلر بر درصد جذب توسط SAC و NAC

همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می‌کنید با افزایش غلظت متولاکلر از ۵ mg/L به ۵۰ mg/L کارایی حذف متولاکلر از ۸۷ درصد به ۳۰/۸ درصد کاهش یافته است ولی ظرفیت جذب متولاکلر از ۸۷ mg/g به ۳۰۸ mg/g افزایش یافته است. همچنین در استفاده از SAC نیز با افزایش غلظت

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری کربن NAC و SAC

پارامتر	واحد	کربن SAC	کربن NAC
سطح ویژه BET	m <sup>2</sup> /g	۱۰۲۴	۱۰۲۹
حجم روزه‌ها	cm <sup>3</sup> /g	۰/۵۷۲	۰/۶۳۳
حجم تک لایه	cm <sup>3</sup> /g	۲۳۵/۵	۲۳۶/۴
متوسط قطر روزه‌ها	nm	۲/۲۳	۲/۴۶
ثابت C	---	۶۹۱/۸	۱۰۸۸/۷
pHpzc	---	۷/۴	۶/۶
مرفولوژی سطح	---	سطح صاف با منافذ پراکنده در اندازه‌های مختلف	دارای شکلی مانند فیبرهای فشرده با یکسری کانال‌های صاف مشابه، موازی و طولانی
گروه‌های عامل سطح	---	هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل	هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل (با دانسیته بیشتر)

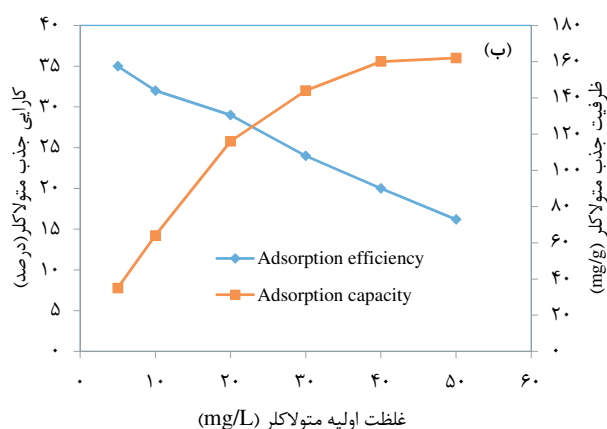


نمودار ۱- اثر pH محلول بر درصد جذب متولاکتر توسط دو کربن NAC و SAC

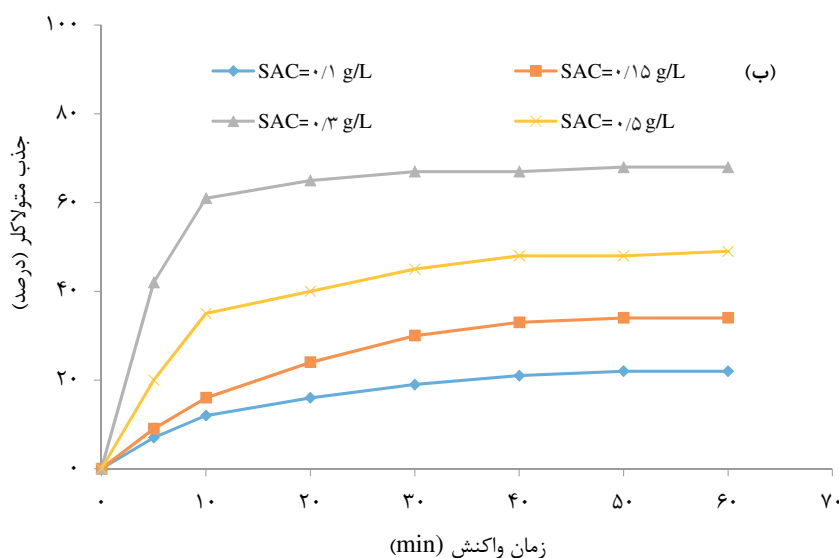
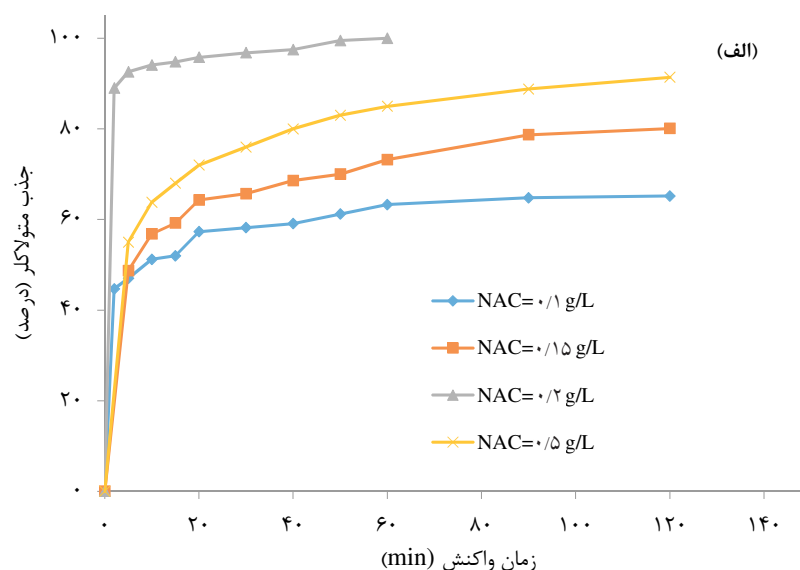
متولاکتر از ۵ mg/L به ۵۰ mg/L کارایی جذب متولاکتر از ۳۵ درصد به ۱۶/۲ درصد کاهش می‌یابد اما ظرفیت جذب از ۳۵ mg/g به ۱۶۲ mg/g افزایش می‌یابد.

- بررسی تاثیر دوز جاذب بر درصد جذب متولاکتر از آب آلوده

در این مطالعه از دوز جاذب ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲ و ۰/۵ g/L دو جاذب NAC و SAC برای حذف ۵۰ mg/L متولاکتر از حجم ۱۰ mL از محلول در طی زمان استفاده شد. که با افزایش دوز جاذب NAC از ۰/۱ g/L به ۰/۳ g/L کارایی



نمودار ۲- تاثیر غلظت اولیه متولاکتر بر میزان جذب آن و ظرفیت جذب متولاکتر در جاذب (الف) NAC و (ب) SAC



نمودار ۳- تاثیر دوز جاذب (الف) NAC و (ب) SAC بر جذب متولاکتر

در حالت تعادل نشان می‌دهد. به طور گسترده از ایزوترم‌های لانگمویر و فرندولیچ برای توصیف رابطه بین مقدار جذب جزء حل شونده بر روی جاذب و همچنین غلظت تعادلی آن در محلول استفاده می‌شود (۲۴).

- ایزوترم لانگمویر

برای محاسبه ایزوترم لانگمویر از معادله ۳ استفاده می‌شود.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

جذب افزایش یافت اما با افزایش دوز جاذب به ۰/۵ g/L کارایی کاهش یافت.

در جاذب SAC نیز همانطور که در نمودار ۳ آمده است با افزایش دوز جاذب از ۰/۱ g/L به ۰/۵ g/L کارایی جذب افزایش می‌یابد.

- بررسی ایزوترم جذب متولاکتر توسط NAC و SAC

ایزوترم جذب رابطه بین مقدار جزء حل شونده جذب شده بر روی جاذب را در یک دمای ثابت و غلظت را در محلول

باشد، سیستم جذب مطلوب، و در صورتی که  $R_L > 1$  باشد، نامطلوب و  $R_L = 0$  جذب خطی و  $R_L = 1$  جذب برگشتناپذیر خواهد بود.

#### - ایزوترم فروندلیچ

برای محاسبه ایزوترم فروندلیچ از معادله ۵ استفاده می‌شود.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که در این معادله  $K_f$  پارامتر خصوصیت ظرفیت جذب ( $\text{mg/g}$ ) و  $n$  به شدت جذب اشاره دارد. با ترسیم  $\ln q_e$  در برابر  $\ln C_e$  این دو ثابت بدست می‌آید. برای تعیین ایزوترم تعادل جذب متولاکالر،  $0.5$  g از جاذب را با متولاکالر در غلظت‌های  $50$ – $5$   $\text{mg/L}$  به مدت  $24$  h وارد واکنش نموده تا ضرایب و پارامترهای مورد نیاز بدست خواهد آمد.

که در این معادله  $q_e$  مقدار متولاکالر جذب شده به ازای هر گرم از کربن فعال اصلاح شده به روش شیمیایی و کربن فعال تجاری برحسب ( $\text{mg/g}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی متولاکالر برحسب ( $\text{mg/L}$ )،  $q_{\max}$  و  $b$  به ترتیب بیانگر حداکثر ظرفیت جذب برحسب ( $\text{mg/g}$ ) و ثابت انرژی که وابسته به گرمای جذب برحسب ( $\text{l/mg}$ ) است. با ترسیم  $C_e/q_e$  در برابر  $C_e$ ، مقدار  $q_{\max}$  و  $b$  بدست خواهد آمد. از فاکتور بدون بعد جداسازی ( $R_L$ ) برای پیش‌بینی گرایش جزء حل شونده بر روی جاذب استفاده می‌شود (معادله ۴).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (4)$$

که در این معادله،  $R_L$  فاکتور بدون بعد جداسازی،  $C_i$  غلظت اولیه جزء حل شونده ( $\text{mg/L}$ ) است. در صورتی  $0 < R_L < 1$

جدول ۲- اطلاعات حاصل از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شده در جذب متولاکالر بر روی SAC و NAC

جاذب		واحد	پارامتر	ایزوترم
NAC	SAC			
۰/۹۷۶	۰/۹۸	----	$R^2$	لانگمویر
۰/۲	۰/۰۶	L/mg	b	
۳۴۴/۸	۲۳۸/۱	mg/g	$q_{\max}$	
۰/۸۹۷	۰/۹۵۸	----	$R^2$	فروندلیچ
۹۴/۵	۱۸/۹		$K_f$	
۳/۱	۱/۶		n	

- بررسی سینتیک جذب متولاکالر توسط جاذب SAC و NAC  
سینتیک جذب غلظت‌های مختلف دو جاذب SAC و NAC در جذب متولاکالر با غلظت  $50$   $\text{mg/L}$  توسط داده‌های آزمایش‌ها این مرحله با معادلات شبه درجه اول Pseudo first order (PFO) (معادله ۶) و شبه درجه دوم Pseudo-second-order (PSO) (معادله ۷) آنالیز گردید.

اطلاعات حاصل از آنالیز ایزوترم جذب متولاکالر روی NAC و SAC در جدول ۲، خلاصه شده است براساس اطلاعات ارائه شده در جدول ۲، مقدار  $R^2$  (ضریب تعیین) در ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ بیشتر است. مقدار  $R_L$  که پارامتر بدون بعد بوده و از معادله لانگمویر استخراج می‌شود بین ۰ و ۱ است.

## بحث

در توضیح اثر pH با توجه به اینکه pH<sub>zpc</sub> جاذب‌های NAC و SAC به ترتیب ۶/۶ و ۷/۴ است، لذا در pH کمتر از pH<sub>zpc</sub> بار روی سطح جاذب مثبت و در pH بیشتر از pH<sub>zpc</sub> بار روی سطح جاذب منفی خواهد بود. از طرفی برای متولاکلر هیچ pKa در محدوده pH ۱۲-۲ تعریف نشده است. بنابراین متولاکلر متأثر از pH نبوده و در محدوده ۱۲-۲ غیر یونیزه است. به همین دلیل در pH خنثی بالاترین میزان جذب متولاکلر را خواهیم داشت. کاهش جذب متولاکلر در pH قلیایی (pH > pH<sub>zpc</sub>) می‌تواند مربوط به ایجاد بار منفی در سطح کربن نیز باشد و لذا فعالیت الکترواستاتیک سبب دفع متولاکلر در محل‌های جذب جاذب کربن فعال خواهد شد. در مطالعه Moussavi و همکاران برای حذف آموکسی سیلین از این دو جاذب استفاده شد و نتایج نشان داد که حداکثر جذب آموکسی سیلین روی SAC و NAC در pH حدود ۶ است و با افزایش pH به ۹ کارایی جذب کاهش پیدا کرد. است. در یک محلول اسیدی (pH=۲-۶) گروه‌های کربوکسیل (-COOH) موجود در مولکول آموکسی سیلین به کربوکسیلات (-COO)

$$(\ln q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

که در این معادله،  $k_1$  و  $k_2$  ثابت سرعت‌های واکنش،  $q_t$  ظرفیت جذب در زمان  $t$  و  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل است. به ترتیب با رگرسیون خطی و ترسیم  $\ln(q_e - q_t)$  و  $t/q_t$  در برابر زمان، ثابت سرعت واکنش درجه اول و درجه دوم بدست خواهد آمد.

ضریب تعیین  $R^2$  و خطای نسبی انحراف معیار ( $\Delta q$ ) بعنوان معیار مطلوب بودن برازش مدل‌ها با داده‌های آزمایشی استفاده شدند.  $\Delta q$  با استفاده از معادله ۸ محاسبه شد.

$$\Delta q = \sqrt{\frac{\sum [q_{exp} - q_{model}/q_{exp}]^2}{n-1}} \quad (8)$$

در این معادله،  $q_{model}$  و  $q_{exp}$  ظرفیت جذب محاسبه شده آزمایش و مدل هستند.  $n$  هم معرف تعداد آزمایش‌ها است. اطلاعات سینتیکی جذب متولاکلر بر روی NAC و SAC در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- پارامترهای حاصل از سینتیک شبه درجه دوم مربوط به جذب متولاکلر بروی NAC و SAC

پارامترهای سینتیک شبه درجه دوم				غلظت جاذب (g/L)	نوع جاذب
$H = k_f \cdot q_e$	$q_e$	$k_f$	$R^2$		
۱۵۳/۸	۸/۳	۲/۲۴۹	۰/۹۹	۰/۱	SAC
۱۴۹/۳	۹/۱	۱/۸۰۳	۰/۹۸۹	۰/۱۵	
۹۲/۶	۱۲/۷	۰/۵۷۸	۰/۹۹۷	۰/۳	
۷۰/۹	۳۰/۹	۰/۰۷۵	۰/۹۹۹	۰/۵	
۳۳۳/۳	۱۰۴/۲	۰/۰۳۱	۰/۹۹۹	۰/۱	NAC
۲۷۷/۸	۴۳/۷	۰/۱۴۶	۰/۹۹۷	۰/۱۵	
۱۵۸/۷	۲۶/۶	۰/۲۲۷	۰/۹۹۹	۰/۳	
۱۰۰	۱۴/۷	۰/۴۶۲	۰/۹۹۹	۰/۵	



تبدیل می‌شوند. لذا به دلیل وجود نیروی الکترواستاتیک بین مولکول آموکسی سیلین دارای یون  $\text{-COO-}$  و کربن فعال با بار مثبت در سطح کربن، در pH زیر ۶/۶ برای NAC و زیر ۷/۴ برای SAC بیشترین تمایل جذب وجود داشته است. با وجود این کاهش حذف آموکسی سیلین با افزایش pH به بالای ۶ را می‌توان به دلیل افزایش یون هیدروکسیل تشکیل شده در محلول و سپس رقابت با آنیون  $\text{-COO-}$  روی مولکول آموکسی سیلین برای جذب در محل‌های جذب روی جاذب، توجیه نمود (۲۵).

کاهش کارایی جذب با افزایش غلظت متولاکسر را می‌توان به ثابت بودن دوز جاذب و در نتیجه جایگاه‌های فعال موجود بر روی سطح جاذب، با افزایش غلظت متولاکسر رقابت برای پر کردن این جایگاه‌ها افزایش یافته و سطح سریع‌تر اشباع می‌گردد (۲۶). افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت متولاکسر در این شرایط آزمایش انتخاب شده و در حضور مقدار ثابت ماده جاذب در واکنش، می‌تواند چنین توجیه شود که افزایش غلظت متولاکسر منجر به افزایش انتقال جرم مولکول‌های آلاینده روی مقدار ثابت جاذب شده و در نتیجه ظرفیت جذب افزایش داشته است. به طور کلی، مشخص شد که NAC میزان جذب و ظرفیت بیشتری برای حذف متولاکسر از محیط مایع نسبت به SAC دارد (۲۷).

در بررسی اثر دوز جاذب همانطور که در نمودار ۳ مشاهده شد با افزایش غلظت NAC به  $0/5 \text{ g/L}$ ، کارایی جذب متولاکسر نسبت به دوز جاذب  $0/3 \text{ g/L}$  کاهش می‌یابد و این امر نشان‌دهنده این است که افزایش غلظت جاذب NAC به علت وجود گروه‌های فعال سطحی بر روی آن سبب ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیک شده و این امر جذب آلاینده بر روی جاذب را کاهش می‌دهد. همانطور که از نتایج مشخص است از زمان  $30 \text{ min}$  به بعد جذب متولاکسر با استفاده از جاذب SAC و بعد از  $40 \text{ min}$  برای جاذب NAC به حالت تعادل می‌رسد. دلیل ثابت شدن میزان جذب را می‌توان به اشباع شدن جایگاه‌های فعال سطحی بر روی جاذب یا کامل شدن ظرفیت جاذب نسبت داد.

در بررسی ایزوترم جذب متولاکسر همانطور که در جدول ۲ نشان داده شد مقدار  $R^2$  (ضریب تعیین) در ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ بیشتر است. مقدار  $R_L$  که پارامتر بدون بعد بوده و از معادله لانگمویر استخراج می‌شود بین ۰ و ۱ است که نشان می‌دهد جذب متولاکسر بر روی جاذب مطلوب است.

بیشتر بودن ظرفیت جذب NAC نسبت به SAC برای جذب متولاکسر می‌تواند با در نظر گرفتن مقدار ثابت C و BET توضیح داده شود. مقدار C نشان‌دهنده شدت برهم‌کنش بین ماده جاذب و جذب شونده است. مقدار ثابت C برای NAC بطور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از SAC است که نشان‌دهنده برهم‌کنش بیشتر بین مولکول‌های متولاکسر با محل‌های جذب روی NAC نسبت به محل‌های جذب روی SAC است. برهم‌کنش بیشتر بین مولکول‌های متولاکسر با NAC در مقایسه با SAC می‌تواند مربوط به دانسیته بالای بار و گروه‌های عامل سطحی در NAC باشد. Putra و همکاران حداکثر ظرفیت جذب حدود  $222 \text{ mg/g}$  را برای جذب آموکسی سیلین با استفاده از کربن فعال تجاری گزارش کردند (۲۸).

همچنین در بررسی سینتیک جذب، تبعیت داده‌های آزمایش از مدل PSO مبین این نکته است که جذب متولاکسر روی SAC و NAC بیشتر متأثر از در دسترس بودن محل‌های جذب روی جاذب است تا غلظت متولاکسر موجود در محلول (۲۹، ۳۰). Putra و همکاران (۲۸) نیز مطالعاتی بر روی جذب آموکسی سیلین روی کربن فعال تجاری و بتونیت داشته‌اند که نتایج ایشان نیز با مدل PSO بیشترین مطابقت را دارد. Shaarani و همکاران نیز نتایج مشابه‌ای برای جذب ۴ و ۲ دی کلروفلت روی کربن فعال اصلاح شده با آمونیاک گزارش نموده‌اند (۳۱). مقدار  $q_e$  برای جذب تمام غلظت‌های متولاکسر روی NAC بیشتر از SAC است و تمایل زیاد NAC نسبت به SAC در واکنش با متولاکسر سبب پتانسیل جذب بالای آن و درصد حذف بیشتر است و همچنین در استفاده از NAC در یک زمان تماس کمتر این نتیجه حاصل می‌شود. افزایش مقدار  $k_2$  برای جذب متولاکسر روی NAC نشان‌دهنده این است



NAC از زائدات کشاورزی تهیه می‌شود علاوه بر اینکه از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است، همچنین آثار مخربی بر محیط زیست ندارد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از طرح تحقیقاتی با عنوان "حذف بقایای دارویی و سموم از آب‌های آلوده با استفاده از کربن فعال شده به روش شیمیایی" مصوب موسسه ملی توسعه تحقیقات علوم پزشکی ایران (نیماد) است که در سال ۱۳۹۴ با کد ۹۴۳۵۶۳ اجرا شده است.

### منابع

1. Orge CA, Pereira MFR, Faria JL. Photocatalytic-assisted ozone degradation of metolachlor aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2017;318:247-53.
2. Singh N. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(1):233-37.
3. Graham KN, Sarna LP, Webster GRB, Gaynor JD, Ng HYF. Solid-phase microextraction of the herbicide metolachlor in runoff and tile-drainage water samples. *Journal of Chromatography A*. 1996;725(1):129-36.
4. Restivo J, Garcia-Bordejé E, Órfão JJM, Pereira MFR. Carbon nanofibers doped with nitrogen for the continuous catalytic ozonation of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*. 2016;293:102-11.
5. Zaruk D, Alaee M, Sverko E, Comba M. Occurrence of triazine herbicides and metolachlor in the Niagara River and other major tributaries draining into Lake Ontario. *Analytica Chimica Acta*. 1998;376(1):113-17.
6. Gutowski L, Olsson O, Leder C, Kümmerer K. A comparative assessment of the transformation products of S-metolachlor and its commercial product Mercantor Gold® and their fate in the aquatic environment by employing a combination of experimental and in silico methods. *Science of the Total Environment*. 2015;506-507:369-79.

که هیچ محدودیتی در محل‌های جذب NAC وجود ندارد و جذب توسط غلظت جاذب محدود نمی‌شود، بنابراین توسط میزان انتقال جرم انجام می‌شود (۳۲، ۳۳).

### نتیجه گیری

نتایج نشان دادند که کارایی حذف متولاکلر با کربن NAC از کربن SAC بالاتر بود. بالا بودن کارایی جذب کربن NAC نسبت به کربن SAC را می‌توان به وجود گروه‌های فعال بیشتر در سطح جاذب و همچنین مساحت سطح بالاتر، وجود حجم روزنه بیشتر و ثابت C بالاتر نسبت داد. جاذب

7. Jin Y, Chen R, Wang L, Liu J, Yang Y, Zhou C, et al. Effects of metolachlor on transcription of thyroid system-related genes in juvenile and adult Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *General and Comparative Endocrinology*. 2011;170(3):487-93.
8. Restivo J, Órfão JJM, Armenise S, Garcia-Bordejé E, Pereira MFR. Catalytic ozonation of metolachlor under continuous operation using nanocarbon materials grown on a ceramic monolith. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;239-240:249-56.
9. Kumar Ghosh R, Singh N. Managing metolachlor and atrazine leaching losses using lignite fly ash. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012;84:243-48.
10. Khan JA, He X, Shah NS, Khan HM, Hapeshi E, Fatta-Kassinos D, et al. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>. *Chemical Engineering Journal*. 2014;252:393-403.
11. Háhn J, Szoboszlai S, Krifaton C, Kovács KJ, Ferenczi S, Kriszt B. Development of a combined method to assess the complex effect of atrazine on sex steroid synthesis in H295R cells. *Chemosphere*. 2016;154:507-14.
12. Verstraeten IM, Thurman EM, Lindsey ME, Lee EC, Smith RD. Changes in concentrations of triazine and acetamide herbicides by bank filtration, ozonation, and chlorination in a public water supply. *Jour-*

- nal of Hydrology. 2002;266(3-4):190-208.
13. Chelme-Ayala P, El-Din MG, Smith DW, Adams CD. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. *Water Research*. 2011;45(8):2517-26.
  14. Joo SH, Zhao D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*. 2008;70(3):418-25.
  15. Fusi P, Arfaioi P, Calamai L, Bosetto M. Interactions of two acetanilide herbicides with clay surfaces modified with Fe(III) oxyhydroxides and hexadecyltrimethyl ammonium. *Chemosphere*. 1993;27(5):765-71.
  16. Pipi ARF, De Andrade AR, Brillas E, Sirés I. Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. *Separation and Purification Technology*. 2014;132:674-83.
  17. Plakas KV, Karabelas AJ. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — a review. *Desalination*. 2012;287:255-65.
  18. Bojemueller E, Nennemann A, Lagaly G. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science*. 2001;18(5-6):277-84.
  19. Otero R, Esquivel D, Ulibarri MA, Jiménez-Sanchidrián C, Romero-Salguero FJ, Fernández JM. Adsorption of the herbicide S-Metolachlor on periodic mesoporous organosilicas. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228:205-13.
  20. Otero R, Esquivel D, Ulibarri MA, Romero-Salguero FJ, Van Der Voort P, Fernández JM. Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbon for the removal of S-Metolachlor and Bentazon herbicides. *Chemical Engineering Journal*. 2014;251:92-101.
  21. Alahabadi A, Hosseini-Bandegharai A, Moussavi G, Amin B, Rastegar A, Karimi-Sani H, et al. Comparing adsorption properties of NH<sub>4</sub>Cl-modified activated carbon towards chlortetracycline antibiotic with those of commercial activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;232:367-81.
  22. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*. 2013;217:119-28.
  23. Alahabadi A, Moussavi G. Preparation, characterization and atrazine adsorption potential of mesoporous carbonate-induced activated biochar (CAB) from *Calligonum Comosum* biomass: parametric experiments and kinetics, equilibrium and thermodynamic modeling. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;242:40-52.
  24. Sawyer C, McCarty P. *Chemistry for Environmental Engineers*. New York: McGraw-Hill; 1978.
  25. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K. Investigating the potential of carbon activated with NH<sub>4</sub>Cl for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015;97:91-99.
  26. Yaghmaeian K, Moussavi G, Alahabadi A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon: continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chemical Engineering Journal*. 2014;236:538-44.
  27. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2013;214:172-79.
  28. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*. 2009;43(9):2419-30.
  29. Liu Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;320(1):275-78.
  30. Salman J, Njoku V, Hameed B. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173(2):361-68.
  31. Shaarani F, Hameed B. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*. 2011;169(1):180-85.
  32. Rameshraj D, Srivastava VC, Kushwaha JP, Mall ID. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181:343-51.

33. Hamadi NK, Chen XD, Farid MM, Lu MG. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. Chemical Engineering Journal. 2001;84(2):95-105.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Investigating the performance of carbon chemically activated with ammonium chloride for adsorption of metolachlor in the contaminated water

P Baratpour<sup>1</sup>, G Moussavi<sup>1,\*</sup>, A Alahabadi<sup>2</sup>, E Fathi<sup>1</sup>, S Shekoohiyan<sup>1</sup>

1- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 31 May 2017  
**Revised:** 23 August 2017  
**Accepted:** 28 August 2017  
**Published:** 20 September 2017

### ABSTRACT

**Background and Objective:** With industrial development and population growth, the emerging contaminants enter into the natural water resources. Therefore, adsorption potential of Ammonium Chloride-induced activated carbon (NAC) to remove metolachlor pesticide from contaminated water was investigated in this study.

**Materials and Methods:** The effects of operational conditions including solution pH, NAC concentration, metolachlor initial concentration and contact time on the removal of metolachlor by Ammonium Chloride-induced activated carbon (NAC) and standard activated carbon (SAC) were studied.

**Results:** Over 92.4% of 50 mg/L metolachlor was adsorbed using 0.3 g NAC/L within 5 min, and by increasing the reaction time to 60 min the removal efficiency reached to 100%. Under similar experimental conditions, standard activated carbon (SAC) could only adsorb 20% of metolachlor within 5 min and increase of contact time to 40 min caused the improvement of metolachlor adsorption onto SAC to 48%. The adsorption onto SAC was not influenced by the contact time over 40 min. Kinetic analysis showed that experimental adsorption data for both NAC and SAC were best fitted to the pseudo-second-order model. The maximum adsorption capacities of metolachlor onto NAC and SAC calculated by the Langmuir model were 344.8 and 238.1 mg/g, respectively.

**Conclusion:** Generally, these results showed that developed NAC was an efficient adsorbent with high removal efficiency for eliminating the halogenated pesticides from the contaminated water streams.

**Key words:** Pesticides residuals, Metolachlor, Contaminated water, Adsorption, Modified activated carbon

**\*Corresponding Author:**  
moussavi@modares.ac.ir